

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/085335 A1(51) 国際特許分類: C08J 5/24, B32B 15/08, H05K
1/03 // C08G 73/14, C08L 63:00, 79:08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003753

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 4 日 (04.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
 特願2004-060581 2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004) JP
 特願2004-060582 2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004) JP
 特願2004-062186 2004 年 3 月 5 日 (05.03.2004) JP
 特願2004-086630 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.)
 [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番
 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹内 一雅

(TAKEUCHI, Kazumasa) [JP/JP]; 〒3088521 茨城県
 下館市大字小川 1 5 0 0 番地日立化成工業株式会
 社 下館事業所内 Ibaraki (JP). 柳田 真 (YANAGIDA,
 Makoto) [JP/JP]; 〒3088521 茨城県下館市大字小川
 1 5 0 0 番地日立化成工業株式会社 下館事業所
 内 Ibaraki (JP). 山口 真樹 (YAMAGUCHI, Masaki)
 [JP/JP]; 〒3088521 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番
 地日立化成工業株式会社 下館事業所内 Ibaraki (JP).
 増田 克之 (MASUDA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒3088521
 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地日立化成工業
 株式会社 下館事業所内 Ibaraki (JP).

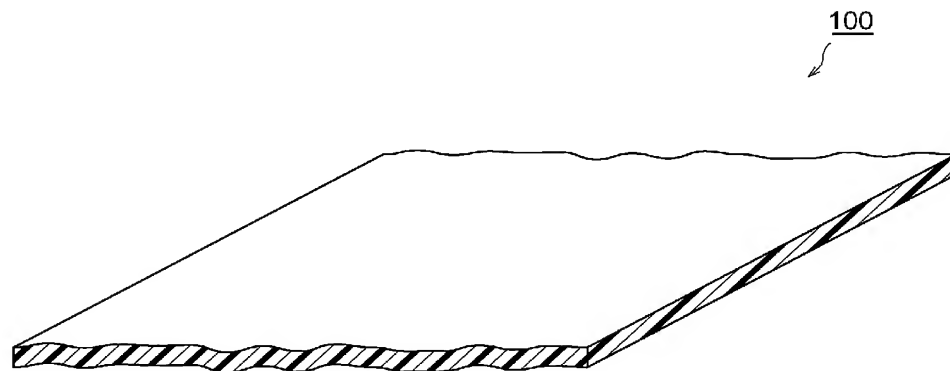
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiaki et al.);
 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 1 0 番 6 号銀座
 ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
 LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
 NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: PREPREG, METAL-CLAD LAMINATE AND PRINTED CIRCUIT BOARD USING SAME

(54) 発明の名称: プリプレグ、金属箔張積層板及びこれらを使用した印刷回路板



(57) Abstract: Disclosed is a prepreg which is obtained by impregnating a thin fiber base with a highly flexible resin which is excellent in heat resistance and adhesion to a metal foil or a fiber base. This prepreg enables to obtain a printed circuit board which has excellent dimensional stability and heat resistance and is foldable to be contained in a casing of an electronic device with high density. Also disclosed are a metal-clad laminate and printed circuit board using such a prepreg. Specifically, the prepreg is obtained by impregnating a fiber base having a thickness of 5-50 μ m with a resin composition containing a resin having imide structure and a thermosetting resin.

(57) 要約: 本発明は、金属箔や繊維基材との接着性に優れ、耐熱性に優れた可とう性の高い樹脂を薄い繊維基材に含浸することで、寸法安定性、耐熱性に優れ、折り曲げ可能で電子機器の筐体内に高密度に収納可能な印刷回路板が得られるプリプレグ、並びにこれを用いた金属箔張積層板及び印刷回路板を提供する。本発明のプリプレグは、イミド構造を有する樹脂及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を、厚みが5～50 μ mの繊維基材に含浸してなるものである。



WO 2005/085335 A1



SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

プリプレグ、金属箔張積層板及びこれらを使用した印刷回路板

技術分野

[0001] 本発明は、プリプレグ並びにこれを用いた金属箔張積層板及び印刷回路板に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板用積層板は、電気絶縁性の樹脂組成物をマトリックスとするプリプレグを所定枚数重ね、加熱加圧して一体化したものである。プリント回路をサブトラクティブ法により形成する場合には、金属張積層板が用いられる。この金属張積層板は、プリプレグの表面(片面又は両面)に銅箔などの金属箔を重ねて加熱加圧することにより製造される。電気絶縁性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド-トリアジン樹脂などのような熱硬化性樹脂が汎用される。また、フッ素樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などのような熱可塑性樹脂が用いられることもある。

[0003] 一方、パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報端末機器の普及に伴って、これらに搭載される印刷回路板は小型化、高密度化が進んでいる。その実装形態は、ピン挿入型から表面実装型へ、さらにはプラスチック基板を使用したBGA(ボールグリッドアレイ)に代表されるエリアアレイ型へと進んでいる。BGAのようなベアチップを直接実装する基板では、チップと基板の接続は、熱超音波圧着によるワイヤボンディングで行うのが一般的である。この場合、ベアチップを実装する基板は150℃以上の高温にさらされることになるため、電気絶縁性樹脂にはある程度の耐熱性が必要となる。

[0004] 環境問題の観点からは、はんだの鉛フリー化が進んでおり、これによりはんだの熔融温度が高温化してきている。このため、基板にはより高い耐熱性が要求されている。また、材料に対してもハロゲンフリーの要求が高まっており、臭素系難燃剤の使用が難しくなっている。

[0005] さらに、印刷回路板には、一度実装したチップを外す、いわゆるリペア性も要求され

る場合がある。この場合、基板には、リペア時にチップ実装時と同程度の熱がかけられ、その後、再度チップ実装を行うための熱処理が行われることになる。このような処理を施されると、従来の絶縁性樹脂系では、繊維基材と樹脂の間で剥離が生じる場合がある。したがって、リペア性の要求される基板では、高温でのサイクル的な耐熱衝撃性も要求されている。

[0006] 耐熱衝撃性、耐リフロー性、耐クラック性に優れ微細配線形成性を向上するために繊維基材にポリアミドイミドを必須成分とする樹脂組成物を含浸したプリプレグが提案されている(特許文献1参照)。

[0007] さらに電子機器の小型化、高性能化に伴い限られた空間に部品実装を施された印刷回路板を収納することが必要となってきた。これには複数の印刷回路板を多段に配し相互をワイヤーハーネスやフレキシブル配線板によって接続する方法がとられている。また、ポリイミドをベースとするフレキシブル基板と従来のリジッド基板を多層化したリジッドフレックス基板が用いられている。

特許文献1:特開2003-55486号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記従来技術の有する課題にかんがみてなされたものであり、金属箔や繊維基材との接着性に優れ、耐熱性に優れた可とう性の高い樹脂を薄い繊維基材に含浸することで、寸法安定性、耐熱性に優れ、折り曲げ可能で電子機器の筐体内に高密度に収納可能な印刷回路板が得られるプリプレグ、並びにこれを用いた金属箔張積層板及び印刷回路板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

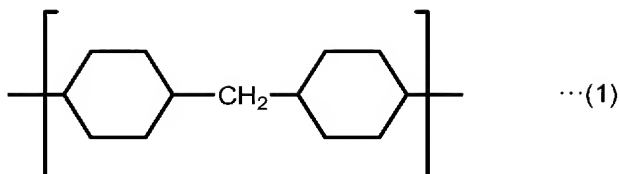
[0009] 上記目的を達成するため、本発明のプリプレグは、イミド構造を有する樹脂及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を、厚みが5〜50 μ mの繊維基材に含浸してなることを特徴とする。

[0010] このプリプレグにおいて、イミド構造を有する樹脂は、シロキサン構造を有するものであるとより好ましい。

[0011] また、イミド構造を有する樹脂は、下記一般式(1)の構造を有するものであってもよ

い。

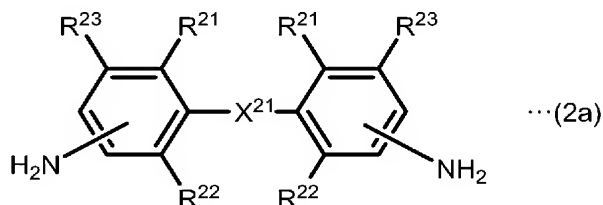
[化1]



[0012] さらに、イミド構造を有する樹脂は、ポリアミドイミド樹脂であるとより好ましい。

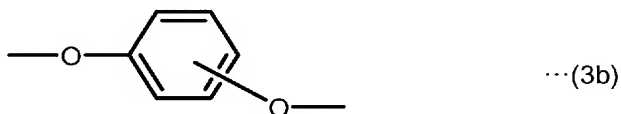
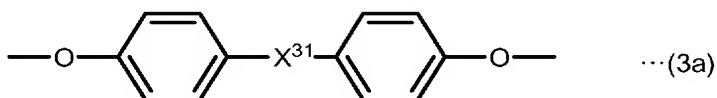
[0013] より具体的には、イミド構造を有する樹脂は、シロキサンジアミン及び下記一般式(2a)又は(2b)で表されるジアミンを含む混合物と無水トリメリット酸とを反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物と、ジイソシアネート化合物と、を反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であると好ましい。

[化2]



[式(2a)又は(2b)中、 X^{21} は、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、単結合、下記一般式(3a)で表される2価の基又は下記一般式(3b)で表される2価の基を示し、 X^{22} は、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基又はカルボニル基を示し、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立又は同一で、水素原子、水酸基、メキシ基、メチル基又はハロゲン化メチル基を示す。

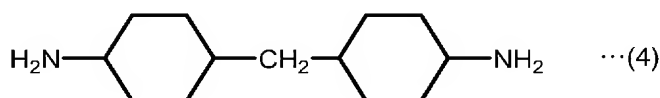
[化3]



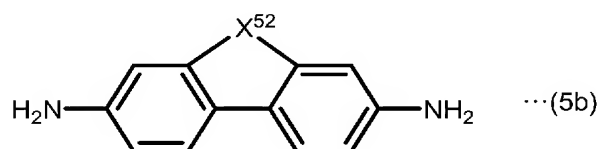
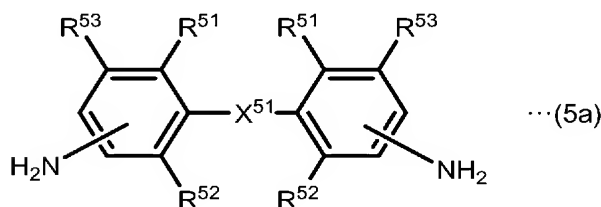
但し、式(3a)中、 X^{31} は、炭素数1〜3の脂肪族炭化水素基、炭素数1〜3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合を示す。]

[0014] また、イミド構造を有する樹脂は、下記一般式(4)で表されるジアミン、シロキサンジアミン、及び、下記一般式(5a)又は(5b)で表されるジアミンを含む混合物と無水トリメリット酸とを反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物と、ジイソシアネート化合物と、を反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であってもよい。

[化4]

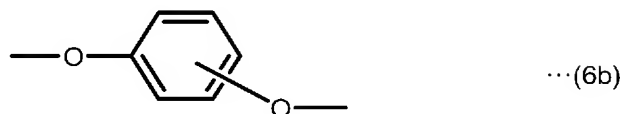
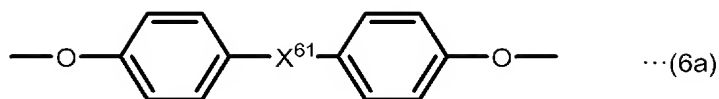


[化5]



[式(5a)又は(5b)中、 X^{51} は、炭素数1〜3の脂肪族炭化水素基、炭素数1〜3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、単結合、下記一般式(6a)で表される2価の基又は下記一般式(6b)で表される2価の基を示し、 X^{52} は、炭素数1〜3の脂肪族炭化水素基、炭素数1〜3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基又はカルボニル基を示し、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} は、それぞれ独立又は同一で、水素原子、水酸基、メキシ基、メチル基又はハロゲン化メチル基を示す。

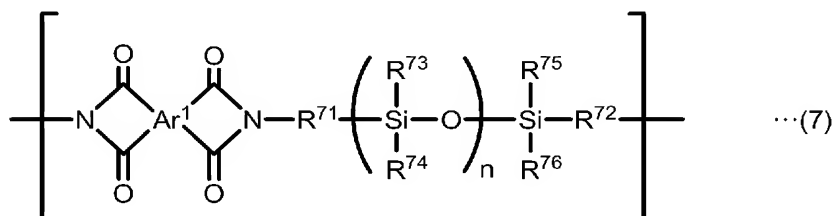
[化6]



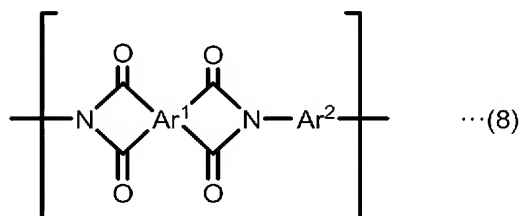
但し、式(6a)中、 X^{61} は、炭素数1〜3の脂肪族炭化水素基、炭素数1〜3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合を示す。]

[0015] また、上記イミド構造を有する樹脂は、下記一般式(7)で表される構造を有するポリイミド樹脂、又は、下記一般式(7)で表される構造及び下記一般式(8)で表される構造を有するポリイミド樹脂であってもよい。

[化7]



[化8]

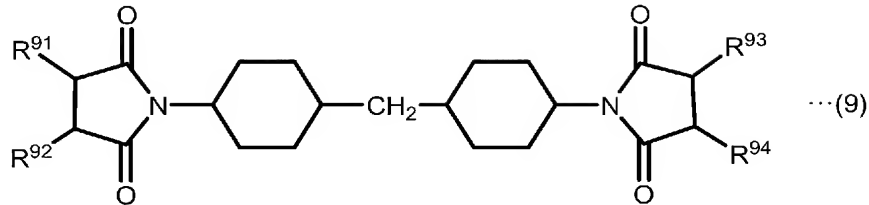


[式(7)又は(8)中、 Ar^1 は、4価の芳香族基を示し、 Ar^2 は2価の芳香族基を示し、 R^{71} 及び R^{72} は、それぞれ独立又は同一で、2価の炭化水素基を示し、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 及び R^{76} は、それぞれ独立又は同一で、炭素数1〜6の炭化水素基を示し、 n は、1〜50の整数である。]

[0016] さらに、イミド構造を有する樹脂は、下記一般式(9)で表される構造を有するポリアミドイミド樹脂であってもよい。このようなポリアミドイミド樹脂は、上記一般式(1)で表さ

れる構造を分子中に含むものとなる。

[化9]



[式(9)中、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 及び R^{94} はそれぞれ、ポリアミドイミド樹脂を構成する環状構造もしくは鎖状構造の一部の炭素原子を示す。]

- [0017] 本発明のプリプレグにおいて、樹脂組成物に含まれる熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂であると好ましい。なかでも、2以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂であるより好ましい。
- [0018] さらに、上記樹脂組成物は、リン含有化合物を更に含むものであると好ましく、このような樹脂組成物には、イミド構造を有する樹脂100重量部に対して1～140重量部の熱硬化性樹脂が含まれ、且つ、樹脂固形分中0.1～5重量%のリンが含まれていると更に好ましい。
- [0019] また、樹脂組成物は、ヒンダードフェノール系又は硫黄有機化合物系の酸化防止剤を更に含有するものであると一層好ましい。
- [0020] このような酸化防止剤としては、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートからなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。
- [0021] また、本発明のプリプレグは、硬化して基材を形成したとき、UL-94のVTM試験における燃焼距離が100mm以下であると好ましい。
- [0022] 本発明はまた、上記本発明のプリプレグを用いて得られる金属箔張積層板を提供

する。すなわち、本発明の金属箔張積層板は、上記本発明のプリプレグを所定の枚数重ね、その片側又は両側に金属箔を配置し、加熱加圧してなるものである。

- [0023] 本発明はさらに、上記本発明の金属箔張積層板を用いて得られる印刷回路板を提供する。すなわち、本発明の印刷回路板は、上記本発明の金属箔張積層板における前記金属箔を回路加工して得られるものである。

発明の効果

- [0024] 本発明におけるプリプレグで得られる金属箔張積層板及び印刷回路板は、任意に折り曲げ可能であり、寸法安定性、耐熱性、耐PCT性に優れる。また、印刷回路板としたときに折り曲げ可能であるため、電子機器の筐体内に高密度に収納可能である。

図面の簡単な説明

- [0025] [図1]プリプレグの一実施形態を示す部分斜視図である。
[図2]金属箔張積層板の一実施形態を示す部分断面図である。
[図3]印刷回路板の一実施形態を示す部分断面図である。

符号の説明

- [0026] 3…繊維強化樹脂層、10…金属箔、30…基板、60…金属めっき層、70…貫通孔、100…プリプレグ、200…金属箔張積層板、300…印刷回路板。

発明を実施するための最良の形態

- [0027] 以下、必要に応じて図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

[プリプレグ]

- [0028] まず、プリプレグについて説明する。本実施形態のプリプレグは、イミド構造を有する樹脂及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を、厚みが5〜50 μ mの繊維基材に含浸してなるものである。以下、まず、樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。

- [0029] (イミド構造を有する樹脂)

イミド構造を有する樹脂は、分子内に少なくとも一つのイミド構造を有する化合物で

あり、例えば、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂又はマレイミド樹脂が好ましい。

[0030] まず、ポリアミドイミド樹脂について説明する。ポリアミドイミド樹脂は、イミド基及びアミド基を繰り返し単位に含む樹脂である。このようなポリアミドイミド樹脂としては、繰り返し単位にシロキサン構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が好適である。

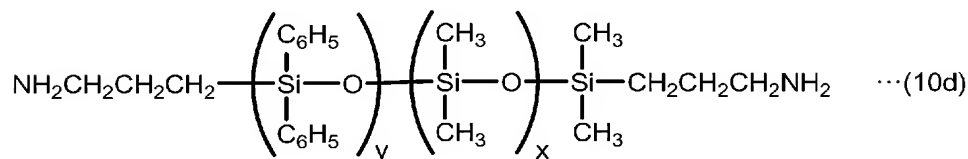
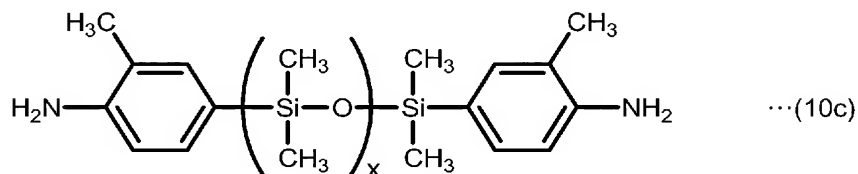
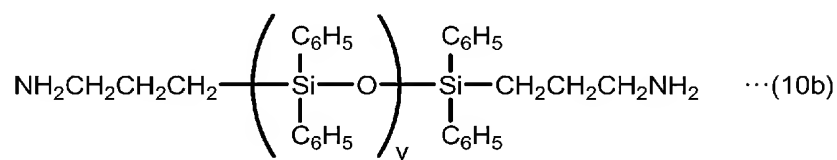
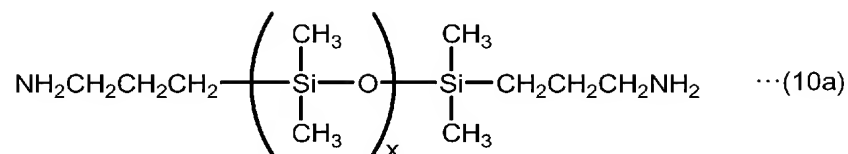
[0031] このようなシロキサン構造を有するポリアミドイミド樹脂としては、シロキサンジアミン及び上記一般式(2a)又は(2b)で表される芳香族環を2個以上有するジアミン(芳香族ジアミン)を含む混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物と、芳香族ジイソシアネートとを反応させて得られるものが好ましい。

[0032] シロキサン構造を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の合成においては、芳香族環を2個以上有するジアミンaとシロキサンジアミンbの混合比率が、 $a/b=99.9/0.1 \sim 0/100$ (モル比)であると好ましく、 $a/b=95/5 \sim 30/70$ であると更に好ましく、 $a/b=90/10 \sim 40/60$ であるとより一層好ましい。シロキサンジアミンbの混合比率が多くなるとTgが低下する傾向にある。また、少なくなるとプリプレグを製作する場合に樹脂中に残存するワニス溶剂量が多くなる傾向にある。

[0033] 芳香族ジアミンとしては、例えば、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 6, 2', 6'-тетрамethyl-4, 4'-ジアミン、5, 5'-ジメチル-2, 2'-スルフォニル-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル-4, 4'-ジアミン、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルエーテル、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルスルホン、(4, 4'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(3, 3'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルメタン、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルエーテル、(3, 3'-ジアミノ)ジフェニルエーテル等が例示できる。

[0034] また、シロキサンジアミンとしては、下記一般式(10a)～(10d)で表される化合物が挙げられる。

[化10]



[0035] 上記一般式(10a)で表されるシロキサンジアミンとしては、X-22-161AS(アミン当量450)、X-22-161A(アミン当量840)、X-22-161B(アミン当量1500)(以上、信越化学工業株式会社製商品名)、BY16-853(アミン当量650)、BY16-853B(アミン当量2200)、(以上、東レダウコーニングシリコン株式会社製商品名)等が例示できる。上記一般式(10d)で表されるシロキサンジアミンとしては、X-22-9409(アミン当量700)、X-22-1660B-3(アミン当量2200)(以上、信越化学工業株式会社製商品名)等が例示できる。

[0036] ポリアミドイミド樹脂の製造に用いるジイソシアネート化合物としては、下記一般式(11)で表される化合物が挙げられる。

[化11]

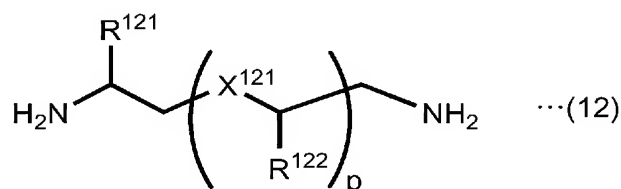


- [0037] 式(11)中、Dは、少なくとも1つの芳香環を有する2価の有機基、又は、2価の脂肪族炭化水素基であり、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ で表される基、トリレン基、ナフチレン基、ヘキサメチレン基、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン基及びイソホロン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基であることが好ましい。
- [0038] 上記一般式(11)で表されるジイソシアネート化合物としては、脂肪族ジイソシアネート又は芳香族ジイソシアネートを用いることができるが、芳香族ジイソシアネートを用いることが好ましく、両者を併用することが特に好ましい。
- [0039] 芳香族ジイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、2, 4-トリレンジアマイマー等が例示でき、MDIを用いることが特に好ましい。芳香族ジイソシアネートとしてMDIを用いることにより、得られるポリアミドイミド樹脂の可撓性を向上させることができる。
- [0040] 脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート等が例示できる。
- [0041] 芳香族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネートを併用する場合は、脂肪族ジイソシアネートを芳香族ジイソシアネートに対して5〜10モル%程度添加することが好ましい。かかる併用により、得られるポリアミドイミド樹脂の耐熱性を更に向上させることができる。
- [0042] 樹脂組成物に含まれるポリアミドイミド樹脂としては、上記一般式(1)で表される脂肪族環を含む構造を有するポリアミドイミド樹脂も好適である。なかでも、上述したシロキサン構造及び脂肪族環を含む構造の両方を有するポリアミドイミド樹脂が好ましい。このようなポリアミドイミド樹脂は、上記一般式(9)で表される構造を含むものとなる。
- [0043] このようなシロキサン構造及び脂肪族環を含む構造の両方を有するポリアミドイミド樹脂としては、上記一般式(4)で表される脂肪族環を含む脂環族ジアミン、シロキサンジアミン、及び、上記一般式(5a)又は(5b)で表される芳香族環を2個以上有するジアミン(芳香族ジアミン)を含む混合物と無水トリメリット酸とを反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物と、ジイソシアネート化合物と、を反応させて得られるものが好ましい。

[0044] 上記一般式(4)で表される脂環族ジアミンは、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンであり、かかる化合物は、例えば、ワンダミン(新日本理化株式会社製商品名)として入手可能である。また、上記反応に用いるシロキサンジアミン及び芳香族ジアミンとしては、上記と同様の化合物が例示できる。このようなシロキサン構造及び脂肪族環を含む構造の両方を有するポリアミドイミド樹脂の合成においては、上記一般式(4)で表されるジアミンa(モル)と、それ以外の芳香族環を2個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの合計b(モル)との混合比率が、 $a/b=0.1/99.9 \sim 99.9/0.1$ (モル比)であると好ましく、 $a/b=10/90 \sim 50/50$ であるとより好ましく、 $a/b=20/80 \sim 40/60$ であると一層好ましい。

[0045] 上述したシロキサン構造及び／又は一般式(1)で表される構造を含むポリアミドイミドの製造においては、シロキサンジアミン、芳香族ジアミン、脂環族ジアミン等に加えて、脂肪族ジアミン類を用いてもよい。このような脂肪族ジアミンとしては、下記一般式(12)で表される化合物が例示できる。

[化12]



[0046] 式(12)中、 X^{121} はメチレン基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合、 R^{121} 及び R^{122} はそれぞれ水素原子、アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を示し、 p は1～50の整数を示す。

[0047] R^{121} 及び R^{122} の具体例としては、水素原子、炭素数が1～3のアルキル基、フェニル基、置換フェニル基が好ましく、フェニル基に結合していてもよい置換基としては、炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン原子等が例示できる。脂肪族ジアミンは、低弾性率及び高Tgの両立の観点から、上記一般式(12)における X^{121} がエーテル基であることが好ましい。

[0048] このような脂肪族ジアミンとしては、ジェファーマミンD-400(アミン当量400)、ジェファーマミンD-2000(アミン当量1000、以上、サンテクノケミカル社製商品名)等が例示

できる。

[0049] 上述したポリアミドイミド樹脂としては、一分子中にアミド基を10個以上含むポリアミドイミド分子を70モル%以上含むポリアミドイミド樹脂であることが好ましい。その範囲はポリアミドイミドのGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)から得られるクロマトグラムと、別に求めた単位重量中のアミド基のmol数(A)とから得ることができる。例えばポリアミドイミド(a)g中に含まれるアミド基のmol数(A)に基づき、 $10 \times a / A$ を一分子中にアミド基を10個含むポリアミドイミドの分子量(C)とし、GPCで得られるクロマトグラムの数平均分子量がC以上となる領域が70%以上となる場合が、一分子中にアミド基を10個以上含むポリアミドイミド分子を70モル%以上含むことに該当する。アミド基の定量方法はNMR、IR、ヒドロキサム酸-鉄呈色反応法、N-ブロモアミド法などを利用することができる。

[0050] 次に、ポリイミド樹脂について説明する。ポリイミド樹脂は、イミド構造を繰り返し単位に含む樹脂である。ポリイミド樹脂としては、繰り返し単位内にシロキサン構造を更に含むものが好ましく、上記一般式(7)で表される構造を有するポリイミド樹脂、又は、上記一般式(7)で表される構造及び下記一般式(8)で表される構造を有するものがより好ましい。このようなポリイミド樹脂は、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物の反応により得ることができる。

[0051] 上記一般式(7)で表される構造を有するポリイミド樹脂を得るためのジアミン化合物としては、シロキサンジアミンが挙げられる。このようなシロキサンジアミンとしては、上記ポリアミドイミド樹脂の製造に用いたものと同様の化合物が例示できる。

[0052] さらに、上記一般式(7)で表される構造及び上記一般式(8)で表される構造の両方を有するポリイミド樹脂を得るためのジアミン化合物としては、シロキサンジアミンと芳香族ジアミンとの組み合わせが挙げられる。シロキサンジアミンとしては、上記ポリアミドイミド樹脂の製造に用いたものと同様の化合物が挙げられる。また、芳香族ジアミンとしては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、ベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-p-ターフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-

アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 6, 2', 6'-テトラメチル-4, 4'-ジアミン、5, 5'-ジメチル-2, 2'-スルフォニル-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、3, 3'-ジヒドロキシビフェニル-4, 4'-ジアミン、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルエーテル、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルスルホン、(4, 4'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(3, 3'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルメタン、(4, 4'-ジアミノ)ジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル等が例示できる。

[0053] このようにシロキサンジアミンと芳香族ジアミンとを組み合わせる場合、芳香族ジアミンaとシロキサンジアミンbの混合比率は、 $a/b=99.9/0.1 \sim 0/100$ (モル比)であると好ましく、 $a/b=95/5 \sim 30/70$ であると更に好ましく、 $a/b=90/10 \sim 50/50$ であるとより一層好ましい。シロキサンジアミンbの混合比率が多くなるとTgが低下する傾向にある。一方、少なくなるとプリプレグを作製する場合に樹脂組成物中に残存するワニス溶剂量が多くなる傾向がある。

[0054] また、テトラカルボン酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)フタル酸二無水物等が例示できる。

[0055] 次に、マレイミド樹脂について説明する。マレイミド樹脂としては、ジアミン化合物と無水マレイン酸とを、モル比で1:2で反応させてビスマレイミドとした後、トリアジン類や他の熱硬化性樹脂と混合したものが挙げられる。ジアミン化合物としては、上述したものと同様の化合物が例示できる。

[0056] (熱硬化性樹脂)

本発明で用いる熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアジン-ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。例えば、イミド構造を有する樹脂としてポリアミドイミド樹脂を用いる場合、ポリアミドイミド樹脂100重量部に対して、熱硬化性樹脂1〜200重量部を用いることが好ましく、1〜140重量部を用いることがより好ましい。

[0057] 熱硬化性樹脂としては、ポリアミドイミド樹脂のアミド基と反応し得る有機基を有するものが好ましい。特に、ポリアミドイミド樹脂としては、上述の如く、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が好ましく、この場合、熱硬化性樹脂としては、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂中のアミド基と反応し得る有機基を有するものが好ましい。より具体的には、グリシジル基を有するエポキシ樹脂が好ましい。ポリアミドイミド樹脂100重量部に対する熱硬化性樹脂の含有量が1重量部未満では、耐溶剤性に劣る傾向にある。一方、200重量部を超えると未反応の熱硬化性樹脂によってT_gが低下し耐熱性が不十分となったり、可撓性が低下したりするため好ましくない。そのため、熱硬化性樹脂の含有量は、ポリアミドイミド樹脂100重量部に対して3〜100重量部であることがより好ましく、10〜60重量部であることが更に好ましい。

[0058] エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ノボラック型フェノール樹脂、オルトクレゾールノボラック型フェノール樹脂等の多価フェノール又は1, 4-ブタンジオール等の多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル、アミン、アミド又は複素環式窒素塩基を有する化合物のN-グリシジル誘導体、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0059] 熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂を用いることにより、プリプレグは、180℃以下の温度で硬化が可能となる。また、エポキシ樹脂としては、シロキサン変性ポリアミドイ

ミド樹脂のアミド基に対する反応により更に熱的、機械的、電気的特性を向上させるために、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化剤、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂とその硬化促進剤、又は、2個以上のグリシジル基を持つエポキシ樹脂と硬化剤及び硬化促進剤との組み合わせを用いることが好ましい。グリシジル基は多いほどよく、3個以上であればさらに好ましい。グリシジル基の数により熱硬化性樹脂の配合量が異なり、グリシジル基が多いほど配合量が少なくてもよい。

[0060] エポキシ樹脂の硬化剤、硬化促進剤は、エポキシ樹脂と反応するもの、または、硬化を促進させるものであれば制限なく、例えば、アミン類、イミダゾール類、多官能フェノール類、酸無水物類等が使用できる。アミン類としては、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が使用できる。多官能フェノール類としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA及びこれらのハロゲン化合物、さらにホルムアルデヒドとの縮合物であるノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などが使用できる。酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が使用できる。硬化促進剤としては、イミダゾール類としてアルキル基置換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等が使用できる。

[0061] これらの硬化剤または硬化促進剤の必要な量は、アミン類の場合は、アミンの活性水素の当量と、エポキシ樹脂のエポキシ当量がほぼ等しくなる量が好ましい。硬化促進剤である、イミダゾールの場合は、単純に活性水素との当量比とならず、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.001〜10重量部とすることが好ましい。多官能フェノール類や酸無水物類の場合、エポキシ樹脂1当量に対して、フェノール性水酸基やカルボキシル基0.6〜1.2当量必要である。これらの硬化剤または硬化促進剤の量は、少なければ未硬化のエポキシ樹脂が残り、T_g(ガラス転移温度)が低くなり、多すぎると、未反応の硬化剤及び硬化促進剤が残り、絶縁性が低下する。エポキシ樹脂のエポキシ当量は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド基とも反応することができるので考慮に入れることが好ましい。

[0062] (その他成分)

樹脂組成物中には、上記イミド構造を有する樹脂及び熱硬化性樹脂に加え、他の

成分を更に含有していてもよい。このような他の成分としては、まず、リン含有化合物が挙げられる。

- [0063] リン含有化合物は、プリプレグの難燃性を向上させ得る成分であり、具体的には、リン系難燃剤(リン含有フィラー)が好ましい。リン系難燃剤としてはOP930(クラリアント社製商品名、リン含有量23.5重量%)、HCA-HQ(三光株式会社製商品名、リン含有量9.6重量%)、ポリリン酸メラミンPMP-100(リン含有量13.8重量%)PMP-200(リン含有量9.3重量%)PMP-300(リン含有量9.8重量%)以上日産化学株式会社製商品名等が挙げられる。
- [0064] リン含有化合物であるリン系難燃剤の添加量は、多ければより難燃性が向上するが、多すぎると基材の可とう性が低くなったり、印刷回路板としたときの耐熱性が低下したりする傾向にある。添加できるリン系難燃剤の量は、樹脂組成物を含浸する繊維基材の材質や厚さにより変わってくるが、例えば、後述するプリプレグで使用する繊維基材として、5〜50 μm の厚さを有するもの(例えば、ガラスクロス)を使用した場合、このプリプレグにより製造された積層板のUL-94のVTM試験で燃焼距離が、100 mm以下の難燃性が得られる程度に調整することが好ましい。このような積層板は、可とう性の面でも十分な特性を有し、また、熱衝撃試験などの耐熱性でも十分な特性を有するものとなる。
- [0065] 樹脂組成物が、上述のようにポリアミドイミドと熱硬化性樹脂を含む場合には、このポリアミドイミド中のアミド基やイミド基が窒素源となって難燃性に有利である。この場合、樹脂組成物に配合するリン系難燃剤等のリン含有化合物の量は、樹脂組成物の樹脂固形分の総重量中、リンの含有量が0.1〜5重量%とすることが好ましく、2〜4重量%とすることがより好ましい。したがって、リン系難燃剤の含有量は、それに含まれるリンの含有量を考慮して決定することができる。
- [0066] また、樹脂組成物中には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤及び硫黄有機化合物系酸化防止剤のうちの1つ以上の酸化防止剤が含まれていてもよい。例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いると、ドリル加工性などの他の特性を低下させることなく電気絶縁特性を向上させることができる。
- [0067] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-

ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノールなどのモノフェノール系や2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)などのビスフェノール系及び1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどの高分子型フェノール系がある。また、硫黄有機化合物系酸化防止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどがある。酸化防止剤は、前記の酸化防止剤の群から1つ以上選ばれることが好ましく、また何種類かを併用してもよい。また酸化防止剤の配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して、0.1〜20重量部であると好ましい。特に、エポキシ樹脂100重量部に対して、酸化防止剤の配合量は、0.1〜20重量部であるとより好ましい。酸化防止剤の配合量が0.1重量部未満では、絶縁特性の向上はみられず、20重量部を超えると逆に絶縁特性が低下する傾向を示す。

[0068] 本実施形態のプリプレグは、上述の如く、イミド構造を有する樹脂、熱硬化性樹脂やその他の成分を含む樹脂組成物を、厚みが5〜50 μ mの繊維基材に含浸してなるものである。図1は、プリプレグの一実施形態を示す部分斜視図である。図1に示すプリプレグ100は、繊維基材と、これに含浸した樹脂組成物とで構成されるシート状のプリプレグである。

[0069] このようなプリプレグは、プリプレグ用樹脂組成物を有機溶媒中で混合、溶解、分散して得られるワニスや、繊維基材に含浸、乾燥することにより得ることができる。このような有機溶媒としては、樹脂組成物に対する溶解性又は分散性を有するものであれば制限されず、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0070] プリプレグ用樹脂組成物は、上述した樹脂組成物であるが、なかでも、イミド構造を有する樹脂(シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂、上記式(1)で表される構造を有するポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂)100重量部と熱硬化性樹脂1〜200重量部(

好ましくは1〜140重量部)とを含むものが好ましい。これにより、樹脂組成物においては、ワニス溶剤の揮発速度が速くなり、熱硬化性樹脂の硬化反応を促進しない150℃以下の低温でも残存溶剤分を5重量%以下にすることが可能となる。また、このような樹脂組成物は、繊維基材や銅箔との密着性が良好なものとなる。特に、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂においては、耐熱性の高いポリアミドイミド樹脂をシロキサン変性しているため、上記効果が良好に得られる。こうして残存溶剤分を少なくすることが可能となるため、プリプレグは、銅箔との積層工程において溶剤揮発によるフクレの発生が少ないものとなるほか、優れたはんだ耐熱性を有するものとなる。

- [0071] より具体的には、プリプレグは、樹脂組成物のワニスを繊維基材に含浸させ、80〜180℃の範囲で乾燥させることにより製造することができる。繊維基材としては、金属箔張り積層板や多層印刷回路板を製造する際に用いられるものであれば特に制限されないが、例えば、織布や不織布等の繊維基材が挙げられる。繊維基材の材質としては、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維やアラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、カーボン、セルロース等の有機繊維等及びこれらの混抄系が挙げられ、ガラス繊維の織布が好ましく用いられる。
- [0072] なかでも、プリプレグに使用される繊維基材としては、5〜50 μm の厚さを有するガラスクロスが特に好適である。厚みが5〜50 μm のガラスクロスを用いることで任意に折り曲げ可能な印刷回路板を得ることができ、製造プロセス上での温度、吸湿等に伴う寸法変化を小さくすることが可能となる。
- [0073] このようなプリプレグの製造条件等は特に制限されるものではないが、ワニスに使用した溶剤が80重量%以上揮発する程度の条件とすることが好ましい。製造方法や乾燥条件等も特に制限されず、例えば、乾燥時の温度を80〜180℃とすることができ、時間はワニスのゲル化時間との兼ね合いで調整できる。また、繊維基材に対するワニスの含浸量は、ワニス固形分と繊維基材の総量に対して、ワニス固形分が30〜80重量%となるようにすることが好ましい。
- [0074] かかるプリプレグは、当該プリプレグを硬化して基材とした場合に、UL-94のVTM試験における燃焼距離が100mm以下となるような難燃性を有することが好ましい。

特に、樹脂組成物が上記リン含有化合物を含む場合にこのような条件を満たしているより好ましい。

[0075] 難燃性の評価は、UL-94のVTM試験で行うことができる。試験用の試料は、例えば、上記プリプレグを用いて作製した両面銅付き積層板の銅をエッチングして除去した後、長さ200mm、幅50mmに切り取り、これを直径12.7mmのマンドレルに巻き付け、一端から125mmの位置をテープで固定して筒状にし、その後マンドレルを引き抜くことにより作製することができる。

[0076] そして、測定は、この試料を垂直にし、上端をスプリングで閉じて固定した後、下端にメタンガスのバーナーによる20mmの青い炎を3秒間接炎して、残炎時間と燃焼距離を測定することにより行う。この測定において、燃焼距離が100mm以下の難燃性を示すものであれば、可とう性や熱衝撃試験などの耐熱性において十分なプリプレグであるということができる。

[金属箔張積層板]

[0077] 上記プリプレグを用いることにより、絶縁板、積層板、金属箔張積層板を得ることができる。すなわち、例えば、上記プリプレグを単独で、又は、これを複数枚積層した積層体とし、その片面又は両面に必要に応じて金属箔を重ね、150〜280℃、好ましくは180〜250℃の範囲の温度、及び、0.5〜20MPa、好ましくは1〜8MPaの範囲の圧力で、加熱加圧成形することにより絶縁板、積層体又は金属箔張積層板を製造することができる。特に、金属箔を用いた場合に、金属箔張積層板が得られる。

[0078] 金属箔としては、銅箔やアルミニウム箔が適用でき、5〜200 μm のものを使用できる。また、金属箔としては、ニッケル、ニッケル-リン、ニッケル-スズ合金、ニッケル-鉄合金、鉛、鉛-スズ合金等を中間層とし、この両面に0.5〜15 μm の銅層と10〜300 μm の銅層を設けた3層構造の複合箔や、アルミニウムと銅箔を複合した2層構造複合箔を用いることもできる。

[0079] 図2は、金属箔張積層板の一実施形態を示す部分断面図である。金属箔張積層板200は、所定枚数(ここでは3枚)のプリプレグ100の積層体と、その両側に配置された銅箔10を加熱及び加圧して得られるものであり、繊維強化樹脂層3の積層体からなるシート状の基板30と、この基板30の両面に密着した2枚の金属箔10とから構

成されている。

[印刷回路板]

[0080] さらに、上記金属箔張積層板を用いることにより印刷回路板を得ることができる。すなわち、金属箔張積層板の金属箔から回路の形成を行う(回路加工)ことにより印刷回路板が得られる。このような回路加工は、サブトラクティブ法等の公知の方法によって行うことができる。

[0081] 図3は、印刷回路板の一実施形態を示す部分断面図である。図3に示す印刷回路板300は、上記と同様の基板30と、基板30の両面に接着された2枚の金属箔10とで主として構成され、金属箔10にはその一部が除去されて配線パターンが形成されている。さらに、印刷回路板300には、当該回路板300をその主面に対して略直行する方向に貫通する複数の貫通孔70が形成されている。この貫通孔70の孔壁には、所定の厚さの金属めっき層60が形成されている。なお、印刷回路板300には、通常、所定の回路部品(図示せず)が実装されている。

実施例

[0082] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0083] (合成例1A)

1リットルのセパラブルフラスコに3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物31.0g(0.10mol)、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)200g、m-キシレン200gを入れ室温(25℃)で攪拌した。次に、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430)34.4g(0.04mol)を滴下ロートを用いて滴下した。この反応溶液を攪拌下で氷冷し、芳香族ジアミンとしてBAPP(2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン)24.6g(0.06mol)を添加して室温で2時間攪拌し、ポリアミック酸を得た。このポリアミック酸溶液を190℃に昇温し、20時間、加熱攪拌してイミド閉環に伴って生成する水をm-キシレンと共沸させて除去した。反応終了後、ポリイミド樹脂のNMP溶液を得た。

[0084] (合成例2A)

1リットルのセパラブルフラスコに3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無

水物29.4g(0.10mol)、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)200g、m-キシレン200gを入れ室温で攪拌した。次に、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430)34.4g(0.04mol)を滴下ロートを用いて滴下した。この反応溶液を攪拌下で氷冷し、芳香族ジアミンとしてBAPP(2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン)24.6g(0.06mol)を添加して室温(25℃)で2時間攪拌し、ポリアミック酸を得た。このポリアミック酸溶液を190℃に昇温し、20時間、加熱攪拌してイミド閉環に伴って生成する水をm-キシレンと共沸させて除去した。反応終了後、ポリイミド樹脂のNMP溶液を得た。

[0085] (実施例1A)

合成例1Aのポリイミド樹脂のNMP溶液265.0g(樹脂固形分30.2重量%)と、エポキシ樹脂としてNC3000(日本化薬株式会社製商品名)40.0g(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)と、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2gとを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した。その後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置して樹脂組成物ワニスとした。

[0086] (実施例2A)

合成例2Aのポリイミド樹脂のNMP溶液216.8g(樹脂固形分36.9重量%)と、エポキシ樹脂としてNC3000(日本化薬株式会社製商品名)40.0g(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)と、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2gとを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した。その後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置して樹脂組成物ワニスとした。

[0087] (実施例3A)

合成例1Aのポリイミド樹脂のNMP溶液248.3g(樹脂固形分30.2重量%)と、エポキシ樹脂としてDER331L(大日本インキ株式会社製商品名)50.0g(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)と、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.25gとを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した。その後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置して樹脂組成物ワニスとした。

[0088] (プリプレグ及び金属箔張積層板の作製)

実施例1A～3Aで作製した樹脂組成物ワニスを厚さ0.028mmのガラス布(旭シユ

エーベル株式会社製、商品名1037)に含浸後、150℃で15分加熱、乾燥して樹脂分70重量%のプリプレグを得た。このプリプレグの両側に厚さ12 μ mの電解銅箔(古河電工株式会社製、商品名F2-WS-12)を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、200℃、90分、4.0MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。

[0089] (比較例1A)

実施例1Aの樹脂組成物ワニスを用い、厚さ0.10mm(100 μ m)のガラス布(日東紡績株式会社製、商品名7010)に含浸後、150℃で25分加熱、乾燥して樹脂分70重量%のプリプレグを得た。このプリプレグの両側に厚さ12 μ mの電解銅箔(古河電工株式会社製、商品名F2-WS-12)を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、200℃、90分、4.0MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。

[0090] 得られた両面銅張積層板を用いて以下に示す評価を行った。

[0091] (評価項目)

- (1) 得られた両面銅張積層板の銅箔ピール強度(銅箔引き剥がし強さ)を測定した。
- (2) 260℃及び288℃及び300℃のはんだ浴に5分浸漬し、ふくれ、剥がれ等の異常の有無を観察した。評価基準は次のとおりとした。○:異常なし、×:異常あり。
- (3) 銅箔をエッチングすることにより除去した積層板を折り曲げ、可とう性を評価した。評価基準は次のとおりとした。○:破断なし、×:破断あり。
- (4) 両面銅張積層板を回路加工しデジチェーンパターン試験片を作製した。各試験片を-65℃/30分、125℃/30分を1サイクルとする熱衝撃試験を1000サイクル行い、抵抗値変化を測定した。評価基準は次のとおりとした。○:抵抗値変化10%以内、×:抵抗値変化10%超。得られた結果を表1に示した。

[0092] [表1]

項目	単位	実施例1A	実施例2A	実施例3A	比較例1A
ポリイミド樹脂	—	合成例1A	合成例2A	合成例1A	合成例1A
エポキシ樹脂	—	NC3000	NC3000	DER331L	NC3000
ポリイミド/エポキシ	重量部	80/20	80/20	75/25	80/20
可とう性	—	○	○	○	×
はんだ耐熱性	—	○	○	○	○
熱衝撃試験	—	○	○	○	○
銅箔ピール強度	kN/m	1.2	0.9	1.0	1.1

[0093] 実施例1A～3Aのいずれのプリプレグも、銅箔ピール強度(銅箔引き剥がし強さ)

は0.9〜1.2kN/mと高い値を示し良好であった。また、はんだ耐熱性(260℃はんだ、288℃はんだ、300℃はんだ)は、いずれの温度でも5分以上、ふくれ、剥がれ等の異常が見られなく良好であった。また熱衝撃試験においても1000サイクルで、抵抗値変化10%以内であり、接続信頼性は良好であった。また可とう性に富み任意に折り曲げることが可能であった。

[0094] これに対し、比較例1Aの両面銅張積層板は、可とう性がなく折り曲げようとしたところガラス布と樹脂の部分にクラックが生じた。さらに、反りも発生した。

[0095] (合成例1B)

環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を2個以上有するジアミンとしてDDS(ジアニソジフェニルスルホン)14.9g(0.06mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコーンオイルKF-8010(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430)43.0g(0.05mol)、脂肪族ジアミンとしてジェファーマミンD2000(サンテクノケミカル社製商品名、アミン当量1000)72.0g(0.36mol)、一般式(4)で表されるジアミンとしてワンドアミン(新日本理化株式会社製商品名)11.3g(0.054mol)、TMA(無水トリメリット酸)80.7g(0.42mol)を非プロトン性極性溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)589gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。

[0096] 次に、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン150mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7.2ml以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温(25℃)に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)55.1g(0.22mol)を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

[0097] (合成例2B)

環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を2個以上有するジアミンとしてDDS(ジアニソジフェニルスルホン)14.9g(0.06mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコ

ーンオイルKF-8010(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430)51.6g(0.06mol)、脂肪族ジアミンとしてジェファーマミンD2000(サンテクノケミカル社製商品名、アミン当量1000)52.0g(0.26mol)、一般式(4)で表されるジアミンとしてワンドミン(新日本理化株式会社製商品名)11.3g(0.054mol)、TMA(無水トリメリット酸)80.7g(0.42mol)を非プロトン性極性溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)575gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。

[0098] 次に、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン150mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7.2ml以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温(25℃)に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)55.1g(0.22mol)を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

[0099] (合成例3B)

環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を2個以上有するジアミンとしてDDS(ジアミノジフェニルスルホン)14.9g(0.06mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコンオイルKF-8010(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430)43.0g(0.05mol)、脂肪族ジアミンとしてジェファーマミンD2000(サンテクノケミカル社製商品名、アミン当量1000)72.0g(0.36mol)、一般式(4)で表されるジアミンとしてワンドミン(新日本理化株式会社製商品名)11.3g(0.054mol)、TMA(無水トリメリット酸)80.7g(0.42mol)を非プロトン性極性溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)599gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。

[0100] 次に、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン150mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7.2ml以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温(25℃)に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4,4'-ジフェニルメタ

ンジイソシアネート) 60. 1g (0. 24mol)を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

[0101] (実施例1B)

合成例1Bのポリアミドイミド樹脂 (PAI) のNMP溶液250. 0g (樹脂固形分32重量%)とエポキシ樹脂 (Ep)としてNC3000 (日本化薬株式会社製商品名) 40. 0g (樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0. 2gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した後、脱泡のため24時間、室温 (25℃) で静置して樹脂組成物ワニスとした。

[0102] (実施例2B)

合成例1Bのポリアミドイミド樹脂 (PAI) の代わりに、合成例2Bのポリアミドイミド樹脂 (PAI) のNMP溶液を用いたこと以外は実施例1Bと同様にして樹脂組成物ワニスを作製した。

[0103] (実施例3B)

合成例1Bのポリアミドイミド樹脂 (PAI) の代わりに、合成例3Bのポリアミドイミド樹脂 (PAI) のNMP溶液を用いたこと以外は実施例1Bと同様にして樹脂組成物ワニスを作製した。

[0104] (参考例1B)

合成例1Bのポリアミドイミド樹脂 (PAI) の代わりに、一般式 (1) の構造を有しないポリアミドイミド樹脂 (PAI)としてKS6600 (日立化成工業株式会社製、商品名) のNMP溶液を用いたこと以外は実施例1Bと同様に樹脂組成物ワニスを作製した。

[0105] (プリプレグ及び金属箔張り積層板の作製)

実施例1B〜3B及び参考例1Bで作製した樹脂組成物ワニスを厚さ0. 028mmのガラス布 (旭シュエーベル株式会社製、商品名: 1037) に含浸後、150℃で15分加熱、乾燥して樹脂分70重量%のプリプレグを得た。

[0106] このプリプレグの両側に厚さ12 μ mの電解銅箔 (古河電工株式会社製、商品名: F2-WS-12) を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、230℃、90分、4. 0MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。作製した両面銅張積層板を用い、以下に示す評価を行った。

(評価項目)

(1) 得られた両面銅張積層板の銅箔ピール強度(銅箔引き剥がし強さ)を測定した。

(2) 260℃及び288℃のはんだ浴に浸漬し、ふくれ、剥がれ等の異常が発生するまでの時間を測定した。

(3) 銅箔をエッチングにより除去した積層板を折り曲げ、可とう性を評価した。評価基準は次の通りとした。○:破断なし、×:破断あり。

(4) 片面の銅箔をエッチングにより除去した積層板を、121℃、2気圧のPCT飽和条件の吸湿処理を1時間施してから、260℃のはんだ浴に20秒浸漬し、積層板の膨れや剥がれ等の異常の有無を観察した(耐PCT性)。評価基準は次の通りとした。○:異常なし、×:異常あり。

得られた結果を表2に示した。

[0107] [表2]

項目	単位	実施例1B	実施例2B	実施例3B	参考例1B
PAI	—	合成例1B	合成例2B	合成例3B	KS6600
PAI/Ep	重量部	80/20	80/20	80/20	80/20
可とう性	—	○	○	○	×
260℃はんだ	秒	>300	>300	>300	150
288℃はんだ	秒	>300	>300	>300	60
耐PCT性	—	○	○	○	×
銅箔ピール強度	kN/m	1.0	0.8	0.9	0.6

[0108] 一般式(1)の構造を有するポリアミドイミド樹脂を含む実施例1B～3Bのいずれのプリプレグも、銅箔ピール強度(銅箔引き剥がし強さ)は0.8～1.0kN/mと高い値を示し良好であった。また、はんだ耐熱性(260℃はんだ、288℃はんだ)は、いずれの温度でも5分以上、ふくれ、剥がれ等の異常が見られず良好であった。また、可とう性に富み、積層板を任意に折り曲げることが可能であった。また、121℃、2気圧のPCT飽和条件の吸湿処理を行っても、260℃、20秒浸漬のはんだ浴で、膨れや剥がれ等の異常はみられなかった。

[0109] これに対し、参考例1Bのプリプレグ又は金属箔張積層板による銅箔ピール強度は0.6kN/mと低い値であった。また可とう性が乏しく、積層板を折り曲げた際に破断した。またはんだ耐熱性及び耐PCT性に関しても劣り、ふくれ、剥がれ等の異常が見られた。

[0110] (合成例1C)

環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を2個以上有するジアミンとしてDDS (ジアミノジフェニルスルホン) 29. 8g (0. 12mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコーンオイルKF-8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430) 34. 4g (0. 04mol)、ジェファーマミンD2000 (サンテクノケミカル社製商品名、アミン当量1000) 80. 0g (0. 04mol)、TMA (無水トリメリット酸) 80. 7g (0. 42mol) を非プロトン性極性溶媒としてNMP (N-メチル-2-ピロリドン) 605g を仕込み、80℃で30分間攪拌した。

[0111] 次に、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン150mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7. 2ml以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温 (25℃) に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI (4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) 60. 1g (0. 24mol) を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

[0112] (合成例2C)

環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を2個以上有するジアミンとしてBAPP (2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン) 41. 1g (0. 10mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコーンオイルKF8010 (信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430) 43. 0g (0. 05mol)、ジェファーマミンD2000 (サンテクノケミカル株式会社製商品名、アミン当量1000) 100. 0g (0. 05mol)、TMA (無水トリメリット酸) 80. 7g (0. 42mol) を非プロトン性極性溶媒としてNMP (N-メチル-2-ピロリドン) 603g を仕込み、80℃で30分間攪拌した。

[0113] 次に、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン150mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7. 2ml以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留

出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温(25℃)に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)60.1g(0.24mol)を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

[0114] (実施例1C)

合成例1Cのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(PAI)のNMP溶液250.0g(樹脂固形分32重量%)とエポキシ樹脂(Ep)としてNC3000(日本化薬株式会社製商品名)40.0g(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した。次に、リン含有化合物(リン系難燃剤)としてOP930(クラリアント社製商品名)20gをメチルエチルケトンのスラリーとして加え、さらに1時間攪拌した。その後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置してリン含有量3.92重量%の樹脂組成物ワニスとした。

[0115] (実施例2C)

合成例2Cのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(PAI)のNMP溶液228.6g(樹脂固形分35重量%)とエポキシ樹脂(Ep)としてNC3000(日本化薬株式会社製商品名)40.0g(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した。次に、リン含有化合物(リン系難燃剤)としてOP930(クラリアント社製商品名)20gをメチルエチルケトンのスラリーとして加え、さらに1時間攪拌した。その後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置してリン含有量3.92重量%の樹脂組成物ワニスとした。

[0116] (実施例3C)

合成例1Cのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(PAI)のNMP溶液250.0g(樹脂固形分32重量%)とエポキシ樹脂(Ep)としてDER331L(ダウケミカル株式会社製商品名)40.0g(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した。次に、リン含有化合物(リン系難燃剤)としてOP930(クラリアント社製商品名)20gをメチルエチルケトンのスラリーとして加えさらに1時間攪拌した。その後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置してリン含有量3.92重量%の樹脂組成物ワニスとした。

[0117] (実施例4C)

合成例1Cのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂 (PAI) のNMP溶液250. 0g (樹脂固形分32重量%) とエポキシ樹脂 (Ep) としてDER331L (ダウケミカル株式会社製商品名) 40. 0g (樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0. 2gを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した。次に、リン含有化合物 (リン系難燃剤) としてOP930 (クラリアント社製商品名) 30g及びHC A-HQ (三光化学株式会社製商品名) 10. 0gをメチルエチルケトンのスラリーとして加え、さらに1時間攪拌した。その後、脱泡のため24時間、室温 (25℃) で静置してリン含有量5. 72重量%の樹脂組成物ワニスとした。

[0118] (参考例1C)

リン含有化合物として、液状リン化合物 (商品名: レオフォス110 (味の素株式会社製)) を用いたこと以外は、実施例1Cと同様にしてリン含有量0. 06重量%の樹脂組成物を作製した。

[0119] (参考例2C)

合成例1Cのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂 (PAI) のNMP溶液114. 3g (樹脂固形分32重量%) と、エポキシ樹脂 (Ep) としてNC3000 (日本化薬株式会社製商品名) 120. 0g (樹脂固形分50%のジメチルアセトアミド溶液) を用いたこと以外は実施例1Cと同様にしてリン含有量3. 92重量%の樹脂組成物を作製した。

[0120] (プリプレグ及び金属箔張り積層板の作製)

実施例1C〜4C及び参考例1C、2Cで作製した樹脂組成物のワニスを、厚さ0. 028mmのガラス布 (旭シュエーベル株式会社製、商品名1037) に含浸させた後、150℃で15分加熱、乾燥して樹脂分70重量%のプリプレグを得た。

[0121] このプリプレグの両側に厚さ12 μ mの電解銅箔 (古河電工株式会社製、商品名F2-WS-12) を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、230℃、90分、4. 0MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。作製した両面銅張積層板を用い以下に示す評価を行った。

(評価項目)

(1) 得られた両面銅張積層板の銅箔ピール強度 (銅箔引き剥がし強さ) を測定した。

(2) 260℃及び288℃のはんだ浴に浸漬し、ふくれ、剥がれ等の異常が発生するまでの時間を測定した。

(3) 銅箔をエッチングにより除去した積層板を折り曲げ、可とう性を評価した。評価基準は次に示す通りとした。○：破断なし、△：やや破断あり、×：破断あり。

(4) 難燃性の評価は、UL-94のVTM試験で行った。すなわち、まず、両面銅張積層板の銅をエッチングにより除去した後、長さ200mm、幅50mmに切り取り、直径12.7mmのマンドレルに巻き付けて一端から125mmの位置をテープで固定して筒状にし、マンドレルを引き抜いて試料を作製した。その後、この試料を垂直にして上端をスプリングで閉じて固定し、下端にメタンガスのバーナーによる20mmの青い炎を3秒間接炎し、残炎時間と燃焼距離を測定した。

(5) 両面銅張積層板を回路加工しデジチェーンパターンの試験片を作製した。各試験片を-65℃/30分、125℃/30分を1サイクルとする熱衝撃試験を1000サイクル行い、抵抗値変化を測定した。評価基準は次の通りとした。○：抵抗値変化10%以内、×：抵抗値変化10%超。各評価結果を表3に示した。

[0122] [表3]

項目	単位	実施例1C	実施例2C	実施例3C	実施例4C	参考例1C	参考例2C
PAI	—	合成例1C	合成例2C	合成例1C	合成例1C	合成例1C	合成例1C
PAI/Ep	重量部	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	37/60
P含有化合物	—	OP930	OP930	OP930	OP930 HCA-HQ	レオフォス 110	OP930
P含有量	重量%	3.92	3.92	3.92	5.72	0.06	3.92
可とう性	—	○	○	○	○	△	×
難燃性	—	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	HB	—
燃焼距離*	mm	80	80	80	80	125	—
260℃はんだ	秒	>300	>300	>300	>300	40	50
288℃はんだ	秒	>300	>300	>300	>300	10	20
熱衝撃試験	—	○	○	○	○	×	×
銅箔ピール強度	kN/m	1.0	1.0	0.9	0.8	0.6	0.5

*：UL-94のVTM試験

[0123] 実施例1C〜4Cのいずれのプリプレグも、銅箔ピール強度(銅箔引き剥がし強さ)は0.8〜1.0kN/mと高い値を示し良好であった。また、はんだ耐熱性(260℃はんだ、288℃はんだ)は、いずれの温度でも5分以上、ふくれ、剥がれ等の異常が見られなく良好であった。また、UL94のVTM試験による直径12.7mmの試験片の燃

焼距離は100mm以下(80mm)であり、難燃性は、いずれもVTM-0であった。また、熱衝撃試験においても1000サイクルで、抵抗値変化10%以内であり、接続信頼性は良好であった。

- [0124] これに対し、リン含有量が0.06重量%の参考例1Cのプリプレグの銅箔ピール強度は、0.6kN/mと低い値であり、また難燃性はHBであり、燃焼距離は125mmであった。また、ポリアミドイミド樹脂100重量部に対し、熱硬化性(エポキシ)樹脂が162重量部である参考例2Cは可とう性が乏しく、積層板を折り曲げた際に破断した。そのため難燃性の評価用の試料を作製することができず、燃焼距離の測定は不可であった。また参考例1C、2Cともはんだ耐熱性に関しても劣り、ふくれ、剥がれ等の異常が見られ、また熱衝撃試験でも抵抗値が大きく変化した。なお、熱衝撃試験において、参考例1Cでは、200サイクル、参考例2Cでは、100サイクルで抵抗値変化が10%を超えていた。

- [0125] (合成例1D)

環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を2個以上有するジアミンとしてDDS(ジアニソジフェニルスルホン)12.4g(0.05mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコーンオイルKF-8010(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量430)51.6g(0.06mol)、ジェファーミンD2000(サンテクノケミカル社製商品名、アミン当量1000)72.0g(0.036mol)、ワンダミン(新日本理化株式会社製商品名)11.34g(0.054mol)、TMA(無水トリメリット酸)80.68g(0.42mol)を非プロトン性極性溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)612gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。

- [0126] 次に、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン150mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7.2ml以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温(25℃)に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)60.1g(0.24mol)を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

[0127] (合成例2D)

環流冷却器を連結したコック付き25mlの水分定量受器、温度計、攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに芳香族環を2個以上有するジアミンとしてBAPP(2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン)24.63g(0.06mol)、シロキサンジアミンとして反応性シリコーンオイルKF8010(信越化学工業株式会社製商品名、アミン当量445)124.6g(0.14mol)、TMA(無水トリメリット酸)80.68g(0.42mol)を非プロトン性極性溶媒としてNMP(N-メチル-2-ピロリドン)539gを仕込み、80℃で30分間攪拌した。

[0128] 次に、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン150mlを投入してから温度を上げ約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7.2ml以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認し、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエンを除去した。その後、溶液を室温(25℃)に戻し、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)60.07g(0.24mol)を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

[0129] (実施例1D)

合成例1Dのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液218.75g(樹脂固形分32重量%)と、熱硬化性樹脂としてNC3000(エポキシ樹脂、日本化薬株式会社製商品名)60.0g(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)と、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3gと、ヒンダードフェノール系酸化防止剤として4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)0.5gとを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した。次に、リン含有フィラーとしてOP930(クラリアント社製商品名)20gをメチルエチルケトン40gでスラリー状にして加え、さらに1時間攪拌した。その後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置して樹脂組成物ワニスとした。

[0130] (実例例2D)

合成例1Dのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液218.75g(樹脂固形分32重量%)と、熱硬化性樹脂としてDER331L(エポキシ樹脂、ダウケミカル株式会社製商品名)60.0g(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)と、2-エ

チルー4-メチルイミダゾール0.3gと、ヒンダードフェノール系酸化防止剤として1, 1, 3-トリス(2-メチルー4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン0.5gとを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した。次に、リン含有フィラーとしてOP930(クラリアント社製商品名)15gをメチルエチルケトン30gでスラリー状にして加えさらに1時間攪拌した。その後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置して樹脂組成物ワニスとした。

[0131] (実施例3D)

合成例1Dのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液218.75g(樹脂固形分32重量%)と、熱硬化性樹脂としてZX-1548-2(エポキシ樹脂、東都化成株式会社製商品名)60.0g(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)と、2-エチルー4-メチルイミダゾール0.3gと、硫黄有機化合物系酸化防止剤としてジラウリルチオプロピオネート0.5gとを配合し、樹脂が均一になるまで約1時間攪拌した。次に、リン含有フィラーとしてOP930(クラリアント社製商品名)20gをメチルエチルケトン40gでスラリー状にして加えさらに1時間攪拌した。その後、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置して樹脂組成物ワニスとした。

[0132] (実施例4D)

合成例1Dのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を、合成例2Dのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液200.0g(樹脂固形分35重量%)に変更したこと以外は実施例1Dと同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

[0133] (実施例5D)

合成例1Dのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を、合成例2Dのシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液200.0g(樹脂固形分35重量%)に変更したこと以外は実施例2Dと同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

[0134] (参考例1D)

ヒンダードフェノール系酸化防止剤である4, 4'-ブチリデンビス(3-メチルー6-*t*-ブチルフェノール)を配合しなかったこと以外は実施例1Dと同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

[0135] (参考例2D)

ヒンダードフェノール系酸化防止剤である1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタンを配合しなかったこと以外は実施例2Dと同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

[0136] (参考例3D)

硫黄有機化合物系酸化防止剤であるジラウリルチオプロピオネートを配合しなかったこと以外は実施例3Dと同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

[0137] (参考例4D)

ヒンダードフェノール系酸化防止剤である4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)を配合しなかったこと以外は実施例4Dと同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

[0138] (参考例5D)

ヒンダードフェノール系酸化防止剤である1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタンを配合しなかったこと以外は実施例5Dと同様にして樹脂組成物ワニスを製造した。

[0139] (プリプレグ及び両面銅張積層板の作製)

実施例1D～5D及び参考例1D～5Dで作製した樹脂組成物ワニスを厚さ0.028 mmのガラスクロス(旭シュエーベル株式会社製商品名1037)に含浸した後、150℃で15分加熱、乾燥して樹脂固形分70重量%のプリプレグを得た。このプリプレグ1枚の両側に厚さ12 μ mの電解銅箔(古河電工株式会社製商品名F2-WS-12)を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、230℃、90分、4.0MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。また、このプリプレグを8枚重ねて、両側に厚さ12 μ mの電解銅箔(古河電工株式会社製商品名F2-WS-12)を接着面がプリプレグと合わさるようにして重ね、230℃、90分、4.0MPaのプレス条件で両面銅張積層板を作製した。なおプリプレグ1枚で作製した両面銅張積層板を用いて下記(1)～(4)の評価を行った。またプリプレグ8枚で作製した両面銅張積層板を用いて下記(5)、(6)の評価を行った。

(評価項目)

(1) 得られた両面銅張積層板の銅箔引き剥がし強さを測定した。

(2) 260℃及び300℃のはんだ浴に浸漬し、ふくれ、剥がれ等の異常が発生するまでの時間を測定した。

(3) 銅箔をエッチングにより除去した積層板を折り曲げ、可とう性を評価した。評価基準は次の通りとした。○：破断なし、△：やや破断あり、×：破断あり。

(4) 難燃性の評価は、UL-94のVTM試験で行った。すなわち、まず、両面銅張積層板の銅をエッチングにより除去した後、長さ200mm、幅50mmに切り取り、直径12.7mmのマンドレルに巻き付け、一端から125mmの位置をテープで固定して筒状にし、その後、マンドレルを引き抜いて試料を作製した。その後、この試料を垂直にして上端をスプリングで閉じて固定し、下端にメタンガスのバーナーによる20mmの青い炎を3秒間接炎し、燃焼距離を測定した。燃焼距離が100mm以下であったものを、難燃性VTM-0とした。

(5) 両面銅張積層板を回路加工しデ이지チェーンパターンの試験片を作製した。各試験片に対し、-65℃/30分、125℃/30分を1サイクルとする熱衝撃試験を1000サイクル行い、抵抗値変化を測定した。評価基準は次のとおりとした。OK：抵抗値変化10%以内、NG：抵抗値変化10%超。(6) 両面銅張積層板に回路加工を施し、マイグレーション試験を行った。スルーホール穴あけは、0.9mm径のドリルを用いて回転数60000rpm、送り速度1.800mm/minの条件で行った。穴壁間隔は350 μ mとし、各試料について400穴(スルーホール/スルーホール間200ヶ所)の絶縁抵抗を経時的に測定した。85℃/90%RH雰囲気中、100V印加する試験条件とし、スルーホール/スルーホール間に導通破壊が発生するまでの日数を測定した。また、絶縁抵抗の測定は100V/1分で行い、10の8乗 Ω 未満になった時点を導通破壊と判定した。各評価結果を表4に示した。

[0140] [表4]

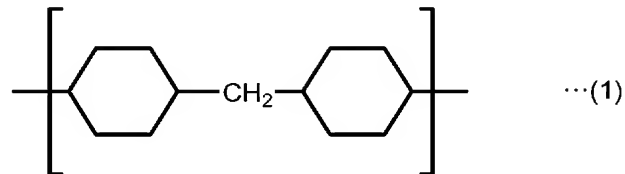
項目	単位	実施例 1D	実施例 2D	実施例 3D	実施例 4D	実施例 5D	参考例 1D	参考例 2D	参考例 3D	参考例 4D	参考例 5D
導通破壊までの日数	日	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	30	7	10	35	11
銅箔引き剥がし強さ	kN/m	1.1	0.9	1.0	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
260℃はんだ耐熱性	秒	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300
300℃はんだ耐熱性	秒	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300
熱衝撃試験	—	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
可とう性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性	—	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0

[0141] 実施例1D～5Dの両面銅張積層板の銅箔引き剥がし強さは、0.8～1.1kN/mと高い値を示し良好であった。また、はんだ耐熱性(260℃はんだ、300℃はんだ)は、いずれの温度でも5分以上、ふくれ、剥がれ等の異常が見られなく良好であった。また、UL94のVTM試験による直径12.7mmの試験片の燃焼距離は100mm以下であり、難燃性は、いずれもVTM-0であった。また熱衝撃試験においても1000サイクルで、抵抗値変化10%以内であり、接続信頼性は良好であった。また可とう性に富み任意に折り曲げることが可能であった。また(c)酸化防止剤を配合した実施例1D～5Dは60日を過ぎても導通破壊は発生せず、参考例1D～5Dに比べて高い絶縁特性を示した。なお絶縁抵抗値は、60日経過後で実施例1D～5Dでは、10の11乗 Ω 以上であった。

請求の範囲

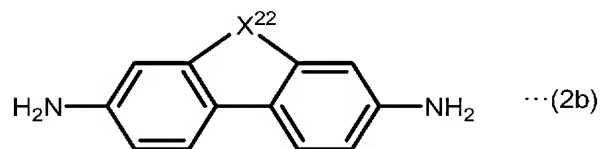
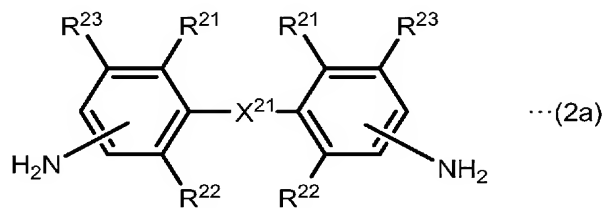
- [1] イミド構造を有する樹脂及び熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を、厚みが5〜50 μm の繊維基材に含浸してなるプリプレグ。
- [2] 前記イミド構造を有する樹脂が、シロキサン構造を有する、請求項1記載のプリプレグ。
- [3] 前記イミド構造を有する樹脂が、下記一般式(1)の構造を有する、請求項1又は2記載のプリプレグ。

[化1]



- [4] 前記イミド構造を有する樹脂が、ポリアミドイミド樹脂である、請求項1〜3のいずれか一項に記載のプリプレグ。
- [5] 前記イミド構造を有する樹脂が、シロキサンジアミン及び下記一般式(2a)又は(2b)で表されるジアミンを含む混合物と無水トリメリット酸とを反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物と、ジイソシアネート化合物と、を反応させて得られるポリアミドイミド樹脂である、請求項1〜4のいずれか一項に記載のプリプレグ。

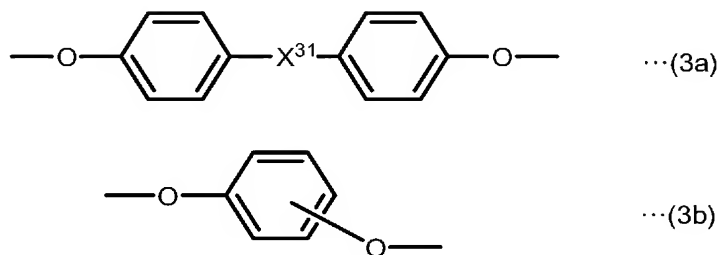
[化2]



[式(2a)又は(2b)中、 X^{21} は、炭素数1〜3の脂肪族炭化水素基、炭素数1〜3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、単結合、

下記一般式(3a)で表される2価の基又は下記一般式(3b)で表される2価の基を示し、 X^{22} は、炭素数1〜3の脂肪族炭化水素基、炭素数1〜3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基又はカルボニル基を示し、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立若しくは同一で、水素原子、水酸基、メキシ基、メチル基又はハロゲン化メチル基を示す。

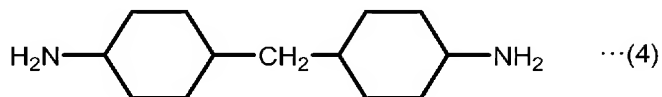
[化3]



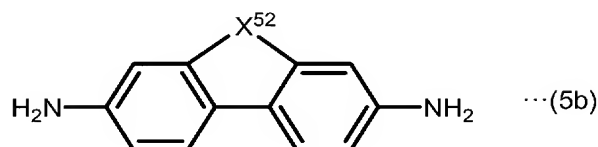
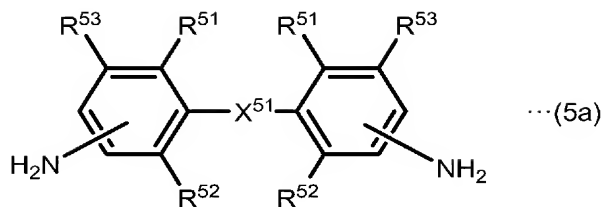
但し、式(3a)中、 X^{31} は、炭素数1〜3の脂肪族炭化水素基、炭素数1〜3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合を示す。]

- [6] 前記イミド構造を有する樹脂が、下記一般式(4)で表されるジアミン、シロキサンジアミン、及び、下記一般式(5a)又は(5b)で表されるジアミンを含む混合物と無水トリメリット酸とを反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物と、ジイソシアネート化合物と、を反応させて得られるポリアミドイミド樹脂である、請求項1〜4のいずれか一項に記載のプリプレグ。

[化4]

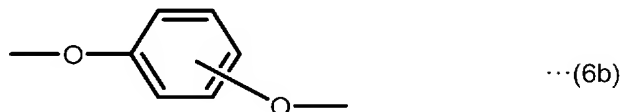
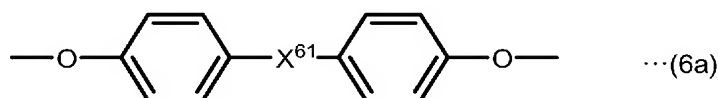


[化5]



[式(5a)又は(5b)中、 X^{51} は、炭素数1〜3の脂肪族炭化水素基、炭素数1〜3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、単結合、下記一般式(6a)で表される2価の基又は下記一般式(6b)で表される2価の基を示し、 X^{52} は、炭素数1〜3の脂肪族炭化水素基、炭素数1〜3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基又はカルボニル基を示し、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} は、それぞれ独立若しくは同一で、水素原子、水酸基、メキシ基、メチル基又はハロゲン化メチル基を示す。

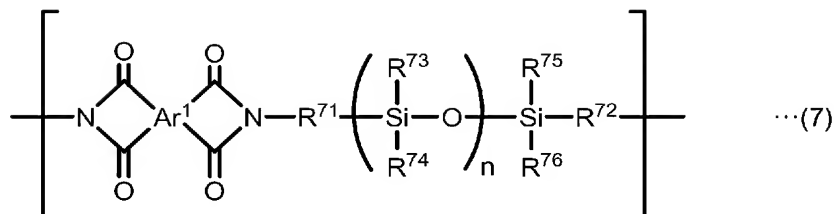
[化6]



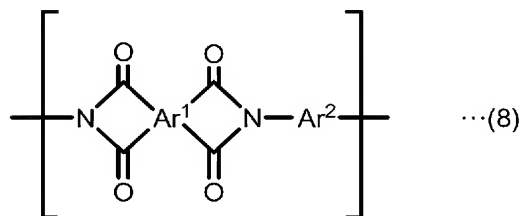
但し、式(6a)中、 X^{61} は、炭素数1〜3の脂肪族炭化水素基、炭素数1〜3のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基又は単結合を示す。
。]

[7] 前記イミド構造を有する樹脂が、下記一般式(7)で表される構造を有するポリイミド樹脂、又は、下記一般式(7)で表される構造及び下記一般式(8)で表される構造を有するポリイミド樹脂である、請求項1又は2記載のプリプレグ。

[化7]



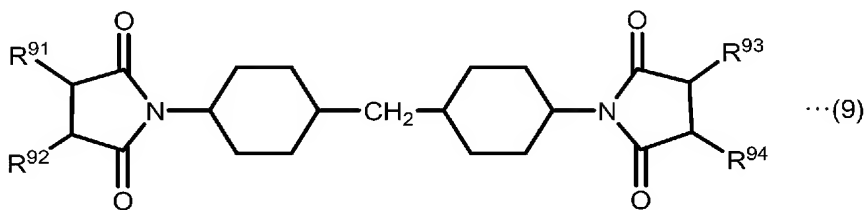
[化8]



[式(7)又は(8)中、 Ar^1 は、4価の芳香族基を示し、 Ar^2 は2価の芳香族基を示し、 R^{71} 及び R^{72} は、それぞれ独立若しくは同一で、2価の炭化水素基を示し、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 及び R^{76} は、それぞれ独立若しくは同一で、炭素数1～6の炭化水素基を示し、 n は、1～50の整数である。]

- [8] 前記イミド構造を有する樹脂が、下記一般式(9)で表される構造を有するポリアミドイミド樹脂である、請求項1～4のいずれか一項に記載のプリプレグ。

[化9]



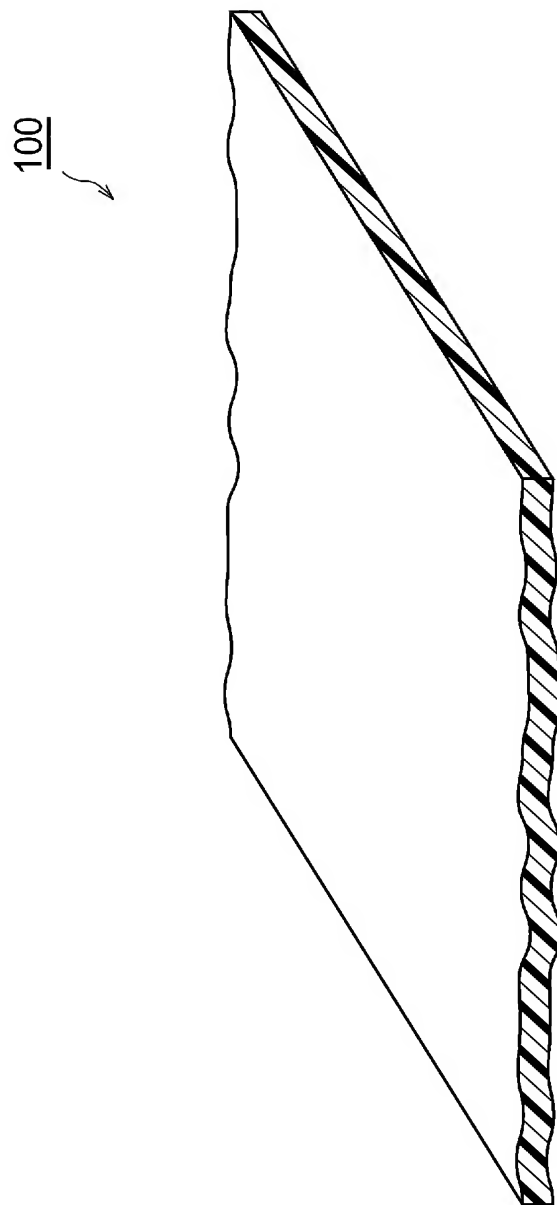
[式(9)中、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 及び R^{94} はそれぞれ、ポリアミドイミド樹脂を構成する環状構造もしくは鎖状構造の一部の炭素原子を示す。]

- [9] 前記熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である、請求項1～8のいずれか一項に記載のプリプレグ。
- [10] 前記熱硬化性樹脂が、2以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂である、請求項1～9のいずれか一項に記載のプリプレグ。
- [11] 前記樹脂組成物が、リン含有化合物を更に含むものであり、当該樹脂組成物には、

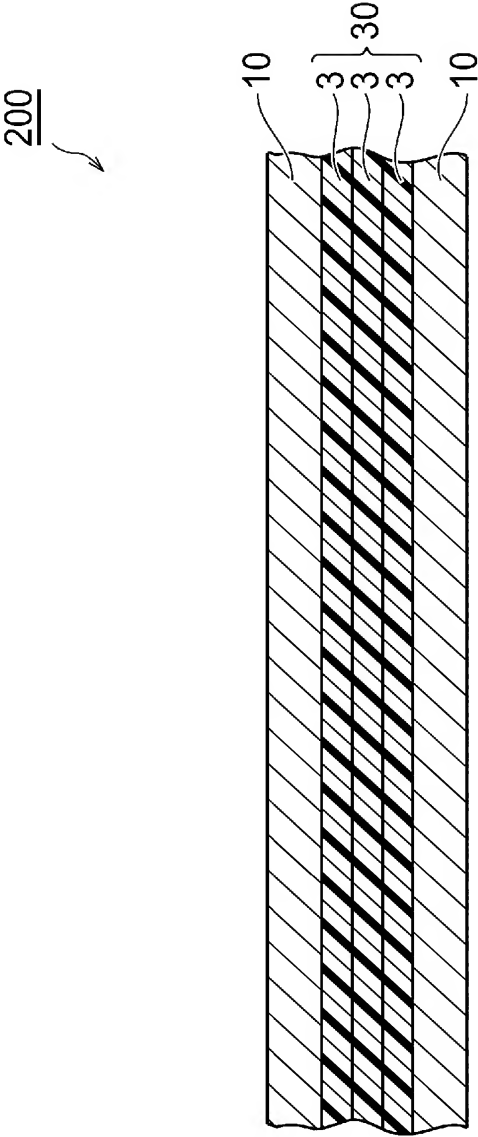
前記イミド構造を有する樹脂100重量部に対して1〜140重量部の前記熱硬化性樹脂が含まれ、且つ、樹脂固形分の総重量中0.1〜5重量%のリンが含まれている、請求項1〜10のいずれか一項に記載のプリプレグ。

- [12] 前記樹脂組成物が、ヒンダードフェノール系又は硫黄有機化合物系の酸化防止剤を更に含有する、請求項1〜11のいずれか一項に記載のプリプレグ。
- [13] 前記酸化防止剤が、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートからなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤である、請求項12記載のプリプレグ。
- [14] 硬化して基材を形成したとき、UL-94のVTM試験における燃焼距離が、100mm以下である、請求項1〜13のいずれか一項に記載のプリプレグ。
- [15] 請求項1〜14のいずれか一項に記載のプリプレグを所定の枚数重ね、その片側又は両側に金属箔を配置し、加熱加圧してなる金属箔張積層板。
- [16] 請求項15に記載の金属箔張積層板における前記金属箔を回路加工して得られる印刷回路板。

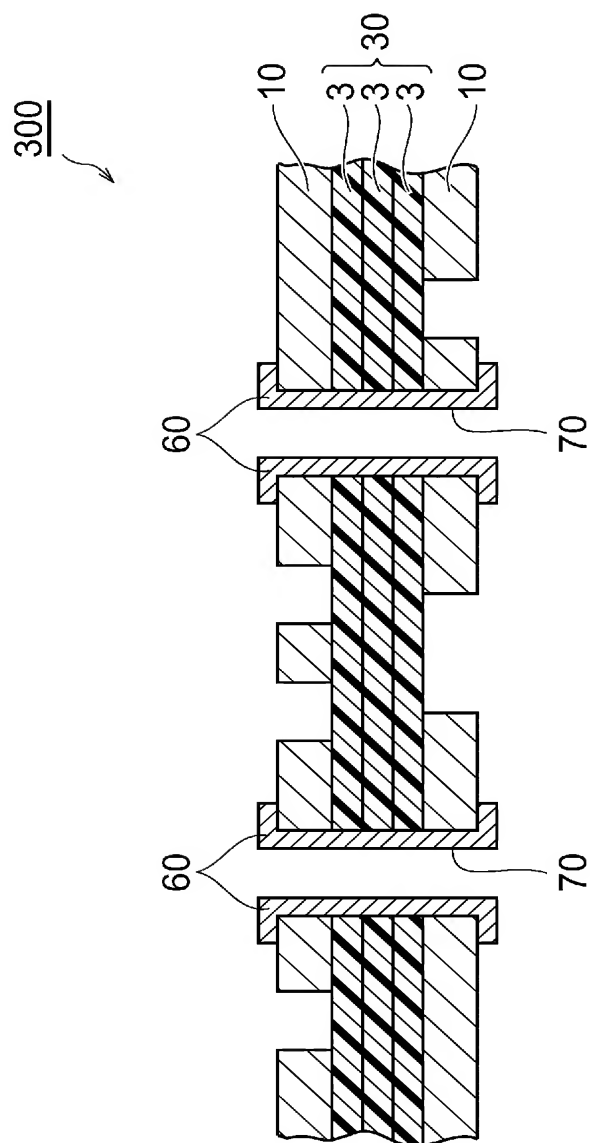
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08J5/24, B32B15/08, H05K1/03//C08G73/14, C08L63:00, 79:08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J5/24, B32B15/08, H05K1/03//C08G73/14, C08L63:00, 79:08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-055486 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 February, 2003 (26.02.03), Claims; page 8; Par. Nos. [0048], [0050] (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7, 9, 10, 14-16 3, 6, 8, 11-13
Y	JP 2003-321607 A (Ajinomoto Co., Inc.), 14 November, 2003 (14.11.03), Claims; pages 5 to 6; Par. Nos. [0029] to [0030] (Family: none)	1-16
Y	WO 2003/051964 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.), 26 June, 2003 (26.06.03), Claims & US 2004/0062858 A1 & TW 564215 A & JP 2003-249739 A	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 May, 2005 (09.05.05)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003753

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-265760 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), Claims (Family: none)	3, 6, 8
Y	JP 11-335652 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims (Family: none)	3, 6, 8
Y	JP 2001-139809 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; pages 12 to 13; Par. Nos. [0072] to [0073] (Family: none)	11
Y	JP 2003-238806 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims; page 11; Par. No. [0052] (Family: none)	11
Y	JP 2001-240723 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claims; page 9; Par. No. [0030] (Family: none)	12, 13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C 08 J 5 / 24, B 32 B 15 / 08, H 05 K 1 / 03
// C 08 G 73 / 14, C 08 L 63 : 00, 79 : 08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C 08 J 5 / 24, B 32 B 15 / 08, H 05 K 1 / 03
// C 08 G 73 / 14, C 08 L 63 : 00, 79 : 08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-055486 A (日立化成工業株式会社) 2003. 02. 26, 特許請求の範囲, 第8頁【0048】, 【0050】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 9, 10, 14-16
Y		3, 6, 8; 11-13
Y	J P 2003-321607 A (味の素株式会社) 2003. 11. 14, 特許請求の範囲, 第5-6頁【0029】-【0030】 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.05.2005

国際調査報告の発送日

31.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2003/051964 A1 (三井軽金属鉱業株式会社) 2003 . 06 . 26, 特許請求の範囲&US 2004/0062858 A1&TW 564215 A&JP 2003-249739 A	1-16
Y	JP 10-265760 A (住友ベークライト株式会社) 1998 . 10 . 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 6, 8
Y	JP 11-335652 A (住友ベークライト株式会社) 1999 . 12 . 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 6, 8
Y	JP 2001-139809 A (日立化成工業株式会社) 2001 . 05 . 22, 特許請求の範囲, 第12-13頁【0072】-【0073】 (ファミリーなし)	11
Y	JP 2003-238806 A (日立化成工業株式会社) 2003 . 08 . 27, 特許請求の範囲, 第11頁【0052】 (ファミリーなし)	11
Y	JP 2001-240723 A (日立化成工業株式会社) 2001 . 09 . 04, 特許請求の範囲, 第9頁【0030】 (ファミリーなし)	12, 13